

MOLD RELEASING AGENT FOR TONER

Patent Number: JP10090938
Publication date: 1998-04-10
Inventor(s): OCHIAI SHIGEO
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☒ JP10090938
Application Number: JP19960269461 19960918
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents: JP3616215B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mold releasing agent excellent in low temperature fixing property, hot offset resistance, and fluidity which is used in a heat fixing type copying machine or printer by constituting the releasing agent from a polyamide resin having an alkyl or alkenyl group having a specified number or more of carbon atoms.

SOLUTION: This mold releasing agent is formed of a polyamide resin having an alkyl or alkenyl group having 9 or more carbon atoms. The polyamide resin having an alkyl or alkenyl group having 9 or more carbon atoms is derived from a long chain alkenylsuccinic acid having an alkenyl group having 9 or more carbon atoms, and, as occasion demands, a long chain alkylcarboxylic acid having 9 or more carbon atoms and a polyamine. As the long chain alkenylsuccinic acid having an alkenyl group having 9 or more carbon atoms, nonenylsuccinic acid, dodecenylsuccinic acid or the like is given. Of them, a long alkenylsuccinic acid having an alkenyl group having 11 or more carbon atoms is preferably used from the viewpoint of fluidity and storing property of toner.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90938

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 5

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-269461

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 9 月18日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 落合 茂男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トナー用離型剤

(57) 【要約】

【課題】 加熱定着型の複写機もしくはプリンターに用いる低温定着性、耐ホットオフセット性および流動性に優れたトナー用離型剤の提供。

【解決手段】 炭素数9以上のアルキルもしくはアルケニル基を有するポリアミド樹脂からなるトナー用離型剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数9以上のアルキルもしくはアルケニル基を有するポリアミド樹脂からなるトナー用離型剤。

【請求項2】 該ポリアミド樹脂が炭素数9以上のアルケニル基を有する長鎖アルケニルコハク酸および必要により炭素数9以上の長鎖アルキルカルボン酸とポリアミンとから誘導されるものである請求項1記載のトナー用離型剤。

【請求項3】 該ポリアミド樹脂中の炭素数9以上のアルキルもしくはアルケニル基の含量が10～95重量%である請求項1または2記載のトナー用離型剤。

【請求項4】 該ポリアミド樹脂の数平均分子量が2,000～15,000である請求項1～3のいずれか記載のトナー用離型剤。

【請求項5】 該ポリアミド樹脂のアミン価および酸価が1以下である請求項1～4のいずれか記載のトナー用離型剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真トナー用離型剤に関する。さらに詳しくは加熱定着型の複写機もしくはプリンターに用いる低温定着性、耐ホットオフセット性および流動性に優れたトナー用離型剤に関する。

【0002】

【従来の技術】粉体の乾式トナーによる電子写真用プロセスでは紙等の上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着器（ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙等の間にフィルムまたはベルトを介する方法（例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報）が広く採用されている。この方法では、低温度でのヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのオフセットが発生する温度（以下COTと略す）は低いことが望ましく、また、高温度でのヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのオフセットが発生する温度（以下HOTと略す）は高いことが望ましい。好適なCOT、HOTを得るため、バインダー樹脂の分子量分布を広くする方法が多く提案されている（例えば特開昭61-215558号公報）が、さらにバインダー樹脂に離型剤として特定の分子量範囲の低分子量ポリプロピレン系樹脂を添加することが有効であることが知られている。（例えば特公昭52-3304号公報）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年のコピー速度の高速化、低エネルギー定着化の要求に対して、トナーをより低い温度で定着することが要望されており、このため、COTをより低くすることが必要とされている。この目的のために低分子量ポリプロピレン系樹脂の分子量をより低くして溶融粘度をより低くすることが有効であるが、一方トナーの流動性が低下し、さら

にキャリアーへのフィルミング物の付着量が増えるなどの問題がある。あるいは、カルナバワックスなどの天然ワックスの使用（特開平4-362953）、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどの合成ワックスの使用（特開昭56-144436）が提案されているが、カルナバワックスなどの天然ワックスでは価格、品質の安定性等から問題があり、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどの合成ワックスでは一般に脆すぎるため、トナー粉碎時に、トナー表面から割れ落ちてしまい離型性を充分発現しない等の問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の欠点のない、優れたCOT、HOTを示すトナー用離型剤について鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち本発明は、炭素数9以上のアルキルもしくはアルケニル基を有するポリアミド樹脂からなるトナー用離型剤に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明の炭素数9以上のアルキルもしくはアルケニル基を有するポリアミド樹脂は、たとえば炭素数9以上のアルケニル基を有する長鎖アルケニルコハク酸および必要により炭素数9以上の長鎖アルキルカルボン酸とポリアミンとから誘導される。炭素数9以上のアルケニル基を有する長鎖アルケニルコハク酸としてはノネニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸及びエイコセニルコハク酸等が挙げられる。これらのうちトナーの流動性、保存性の観点から、好ましくは炭素数11以上のアルケニル基を有する長鎖アルケニルコハク酸である。

【0006】炭素数9以上の長鎖アルキルカルボン酸としてはカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ペヘン酸、ヌカ油脂肪酸及びひまし油脂肪酸等が挙げられる。これらのうちトナーの流動性、保存性の観点から、好ましくは炭素数11以上のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸である。

【0007】本発明のポリアミド樹脂を製造するに際し、他の有機カルボン酸化合物を併用できる。該有機カルボン酸化合物としては、酢酸、無水酢酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、セバチン酸、グルタコン酸、アジピン酸、マロン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、オクチルコハク酸、およびこれらの酸の無水物、リノレイン酸の二量体、三量体などの重合脂肪酸、ドデカン二酸、C21二塩基酸、ダイマー酸（オレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸を重合した重合脂肪酸）等が挙げられる。

【0008】さらに、1, 2, 4-ブタントリカルボン

酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸などの炭素数7~20の脂肪族ポリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸などの炭素数9~20の脂環式ポリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などの炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸、並びにこれらの無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルなどの3価以上のポリカルボン酸類も使用することができる。

【0009】本発明においてポリアミドを得るために使用されるポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノデカン、ジアミノドデカン等のジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の3価以上のアミンが挙げられる。

【0010】長鎖アルケニルコハク酸および／または長鎖アルキルカルボン酸はポリアミド樹脂中の炭素数9以上の長鎖アルキルもしくはアルケニル基の含量は離型性の観点から10~95重量%、好ましくは15~90重量%である。

【0011】ポリアミド樹脂の数平均分子量（以下 M_n と略す）は離型性及び充分なHOTを得るという観点から、2,000~15,000、好ましくは3,000~14,000である。

【0012】分子量測定は以下の装置、条件で行うことができる。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A
 カラム : TSK gel GMH6 2本
 (東洋曹達製)
 測定温度 : 40℃
 試料溶液 : 0.25重量% THF 溶液
 溶液注入量 : 200μl
 検出装置 : 屈折率検出器

なお分子量較正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成。

【0013】本発明のポリアミドは、以下の方法により作成することができる。すなわち、冷却管、攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた反応容器に、長鎖アルケニルコハク酸、必要により長鎖アルキルカルボン酸および併用する他の有機カルボン酸化合物を仕込み、窒素を通気しながら昇温し、長鎖アルケニルコハク酸および／または長鎖アルキルカルボン酸および併用する他の有機カルボン酸化合物を均一溶解した後、ジアミンを仕込み、さらに昇温して、反応生成水を除去しながらポリアミド化を行う。

【0014】通常のポリアミドはポリマー末端がカルボン酸基および／またはアミン基になっているため、帯電挙動に予定外の悪影響を及ぼすことがある。これを防ぐために、ポリアミド樹脂のアミン価および酸価を1以下にすることが望ましい。

【0015】この目的のために、初期にアミン化合物を過剰部加えて重合後、さらに長鎖アルキルカルボン酸を追加するかまたは併用する他の有機カルボン酸化合物のうち酢酸、無水酢酸を追加し、ポリアミド化を完結させることが有効である。こうすることによって、ポリアミド末端がほとんどアルキル基になり、ポリアミド樹脂のアミン価および酸価が1以下になるため、帯電挙動に顕著な影響をしなくなり、トナー設計上有効となる。

【0016】本発明のポリアミドは、単独または、他の離型剤と併用して使用することができる。併用する他の離型剤としては、ポリオレフィン樹脂、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、多価アルコールのエステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、炭化水素ワックス、フィッシュアトロブッシュワックス、カルナバワックス、モンタンワックス等が挙げられる。

【0017】本発明のトナー用離型剤は、トナー製造時に熱可塑性樹脂系バインダーなど他の成分と共に加えて用いることも、また該熱可塑性樹脂系バインダーに予め混練・混合した形で用いることも出来る。該熱可塑性樹脂系バインダーとしては例えば、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂およびこれらの複合系が挙げられる。

【0018】本発明のトナー用離型剤の用途となる電子写真トナーの処方を例示すると、トナーの重量に基づいて熱可塑性樹脂系バインダーを通常50~95%、離型剤を通常1~30%、公知の着色材料（カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンなど）を通常5~10%および磁性粉（鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物）を通常0~50%用いる処方、が挙げられる。

【0019】さらに滑剤として、ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど、および荷電調整剤として、ニグロシン、四級アンモニウム塩などを含むことができる。

【0020】電子写真トナーの製法を例示すると、前記処方における各成分や上記の種々の添加剤を乾式ブレンダーした後、熔融混練、粗粉碎、ジェット粉碎機などを用いて微粉化の工程を経て、最終的に分級することにより粒径が通常5~20ミクロンのトナーを得る製法が挙げられる。

【0021】この電子写真トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いることができる。また粉体の流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。この電子写真トナーを支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方法

が適用できる。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

合成例1

アルケニル基の炭素数=30〜の長鎖アルケニルコハク酸100重量部を窒素導入管、温度計、攪拌装置および冷却管を備えた四つ口コルベンに仕込み、窒素を通気しながら80℃に昇温し溶解した後、攪拌を開始し、エチレンジアミン9重量部を徐々に加えた。その後、200℃に昇温し、反応生成水を留去しながら同温度で4時間ポリアミド化反応を行った。さらに無水酢酸3重量部を追加後、生成する酢酸を回収しながら反応を2時間継続し、本発明のトナー用離型剤(1)を得た。このもののアミン価は0.6、酸価は0.2、Mnは6,800であった。

【0023】合成例2

アルケニル基の炭素数=20〜28の長鎖アルケニルコハク酸10重量部、ダイマー酸80重量部、ステアリン酸10重量部を窒素導入管、温度計、攪拌装置および冷却管を備えた四つ口コルベンに仕込み、窒素を通気しながら80℃に昇温し均一溶解した後、攪拌を開始し、エチレンジアミン12.5重量部を徐々に加えた。その後、200℃に昇温し、反応生成水を留去しながら同温度で4時間ポリアミド化反応を行った。さらにステアリン酸10重量部を追加後、アミド化反応を2時間継続し、本発明のトナー用離型剤(2)を得た。このもののアミン価は0.8、酸価は0.7、Mnは5,700であった。

*

トナー作製法

スチレン・アクリレート共重合体	100部
(数平均分子量:20000、重量平均分子量:72000、 ガラス転移点:55℃)	
トナー用離型剤(1)	4部
カーボンブラックMA-100 (三菱化成工業(株)製)	9部
アイゼンスピロンブラックTRH (保土谷化学工業(株)製)	1部

上記配合物を粉体ブレンドした後、ラボブストミルで160℃x60rpmで5分間、続いて140℃x60rpmで5分間混練し、得られた混練物をジェットミルPJ M100(日本ニューマチック社製)で微粉砕した。気流分級機MDS(日本ニューマチック社製)を用い微粉砕物から5μm以下の微粉をカットした。得られた粉体50部にアエロジルR972(日本アエロジル社製)0.15部を均一混合してトナーを得た。

現像剤作製法

上記トナー30部と電子写真用キャリアー鉄粉(パウダーテック(株)製F-100)800部とを混合して電子写真現像剤(1)を得た。

*【0024】比較合成例1

ダイマー酸80重量部、ひまし油脂肪酸7重量部を窒素導入管、温度計、攪拌装置および冷却管を備えた四つ口コルベンに仕込み、窒素を通気しながら80℃に昇温し均一溶解した後、攪拌を開始し、エチレンジアミン11重量部を徐々に加えた。その後、200℃に昇温し、反応生成水を留去しながら同温度で4時間ポリアミド化反応を行った。さらに無水酢酸3重量部を追加後、生成する酢酸を回収しながら反応を2時間継続し、比較のトナー用離型剤(3)を得た。このもののアミン価は0.4、酸価は0.2、Mnは6,700であった。

【0025】比較合成例2

アルケニル基の炭素数=20〜28の長鎖アルケニルコハク酸10重量部、ダイマー酸80重量部、ステアリン酸10重量部を窒素導入管、温度計、攪拌装置および冷却管を備えた四つ口コルベンに仕込み、窒素を通気しながら80℃に昇温し均一溶解した後、攪拌を開始し、エチレンジアミン11.5重量部を徐々に加えた。その後、200℃に昇温し、反応生成水を留去しながら同温度で4時間ポリアミド化反応を行った。さらに無水酢酸1重量部を追加後、生成する酢酸を回収しながら反応を2時間継続し、比較のトナー用離型剤(4)を得た。このもののアミン価は0.2、酸価は0.7、Mnは11,000であった。

【0026】実施例1

トナー用離型剤(1)を用いて以下の方法により電子写真トナーを作製し、さらに電子写真現像剤を作製した。部はいずれも重量部を現す。

【0027】実施例2

トナー用離型剤(1)をトナー用離型剤(2)にする以外同様の方法で電子写真現像剤(2)を得た。

【0028】比較例1

トナー用離型剤(1)をトナー用離型剤(3)にする以外同様の方法で電子写真現像剤(3)を得た。

【0029】比較例2

トナー用離型剤(1)をトナー用離型剤(4)にする以外同様の方法で電子写真現像剤(4)を得た。

【0030】比較例3

トナー用離型剤(1)をビスコール660-P(三洋化成工業製低分子量ポリブロピレン)にする以外同様の方

法で電子写真現像剤(5)を得た。

【0031】比較例4

トナー用離型剤(1)を使用しないこと以外同様の方法で電子写真現像剤(6)を得た。

【0032】試験結果

電子写真現像剤(1)～(6)について、市販複写機 *

* (株)シャープ製AR-5030)を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを外部定着機を使用して、A4紙10枚/分のスピードで定着テストを行った。テスト結果は表1に示した通りである。

【0033】

【表1】

		離型剤	現像剤	COT	HOT	トナー嵩密度
				(°C)	(°C)	(g/cc)
実	1	(1)	(1)	90	150	0.34
施						
例	2	(2)	(2)	90	150	0.34
比	1	(3)	(3)	100	130	0.32
較						
例	2	(4)	(4)	90	140	0.34
	3	ビスコール	(5)	100	150	0.31
		660-P				
	4	-	(6)	100	125	0.34

【0034】COT

ゴールドオフセットが発生するヒートローラーの温度。

HOT

ホットオフセットが発生するヒートローラーの温度。

トナー嵩密度

ホソカワミクロン社製パウダーテスターを用いて測定した。(数値が大きいほど、トナーの流動性が良い)

【0035】本発明の離型剤を使用することにより、低温定着性、耐ホットオフセット性に優れ、かつトナーの

流動性に優れた電子写真用現像剤を得ることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明の離型剤を電子写真用トナーに使用したとき、耐ホットオフセット性に優れるのみならず、従来低分子量ポリプロピレンを用いた場合に避けられなかったトナーの流動性を低下させることなく、低温定着性を飛躍的に向上させることができ、その有用性は極めて高い。